

Preliminary communication

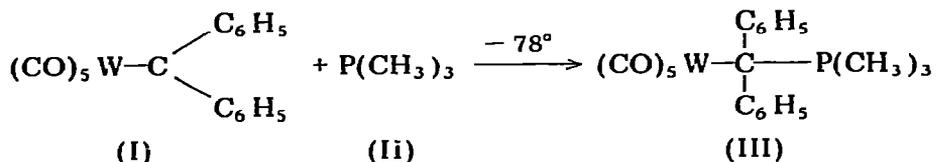
ZUR UMSETZUNG VON DIPHENYLCARBENPENTACARBONYL-
 WOLFRAM(0) MIT TRIMETHYLPHOSPHIN

FRITZ ROLAND KREISSL und WALTER HELD

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Dezember 1974)

Diphenylcarbenpentacarbonylwolfram(0) [1] reagiert wie einige Alkoxy-carbenpentacarbonylkomplexe von Chrom(0) und Wolfram(0) [2,3] mit Trimethylphosphin bei tiefen Temperaturen zu einem gelben Additionsprodukt, für welches sich die Struktur eines Ylidkomplexes beweisen lässt:



Der gelbe Ylidkomplex löst sich in Methylenchlorid oder Aceton gut, in Pentan hingegen schlecht. Bei Raumtemperatur tritt in Lösung und in Substanz Zersetzung ein.

Der Diskussion der Spektren soll von vorneherein die Ylidkomplex-Struktur zugrundegelegt werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man in Aceton- d_6 ein Multiplett bei 7.45 ppm mit der relativen Intensität 10, entsprechend zwei Phenylgruppen, und ein Dublett bei 1.95 ppm mit der relativen Intensität 9 für drei P-CH_3 -Gruppen. Das letztere Signal ist gegenüber dem von reinem Trimethylphosphin kraftig nach niederen Feldstärken verschoben [4,5]. Zusammen mit der von 2.7 auf 12 Hz vergrößerten $^{31}\text{P-C-H}$ -Kopplungskonstante deutet dies auf einen vierbindigen Phosphor mit positiver Aufladung hin.

Die Ylidkomplex-Struktur des Adduktes wird ferner durch das $^{13}\text{C-PFT}^*$ -Spektrum belegt. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 den Werten des Ausgangscarbenkomplexes gegenübergestellt [6].

Beim Vergleich der Komplexe I und III erscheint das Signal der zum Ylidliganden *cis*-ständigen CO-Gruppen bei tieferen Feldstärken, das *trans*-ständige CO-Signal jedoch erfährt eine Verschiebung nach höheren Feldstärken. Hingegen werden die Signale des Ylidliganden selbst gegenüber denen des Carbenliganden mehr oder weniger stark nach höheren Feldern verschoben.

*PFT = pulse Fourier transform.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DES YLID III- UND DES CARBEN I-KOMPLEXES IN ppm
RELAT. ZU INT. TMS IN ACETON- d_6

	<i>trans</i> -CO	<i>cis</i> -CO	WC	C ₅ H ₅	PCH ₃
I	215.2	198.2	358.4	167.1 132.2 128.9 126.8	
III	202.82	201.53	40.62	151.58 131.51 128.49 124.82	13.92

Durch die Überführung des sp^2 -hybridisierten Carbenkohlenstoffs in einen sp^3 -hybridisierten Methylenkohlenstoff erfährt dieser Kohlenstoff eine auffallend starke Verschiebung von ca. 318 ppm nach höheren Feldstärken. Der weitgehende Abbau des Elektronenmangels spielt hierbei eine zusätzliche Rolle. Durch Kopplung mit dem Phosphor wird das Methylenkohlenstoffatom mit einer Kopplungskonstante von 17.1 Hz in ein Dublett aufgespalten.

Die Signale der Phenylgruppen erscheinen bei leicht höheren Feldstärken. Zusätzlich wird jenes bei 131.51 ppm infolge Wechselwirkung mit dem Phosphoratom in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 9.8 Hz aufgespalten. Die Grösse der $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung der Methylgruppen mit 58.6 Hz lässt sich gut mit der in Phosphonium-Ionen (47.6 Hz) [7] vergleichen. Eindeutig wird hierdurch die Vierbindigkeit und positive Aufladung des Phosphoratoms bewiesen.

Präparative Vorschrift

In einem 200 ml Schlenckrohr mit Stickstoffansatz und Magnetrührer werden zu einer Lösung von 0.98 g (2 mMol) Diphenylcarbenpentacarbonylwolfram(0) in 30 ml Äther bei -78°C 0.5 g (6.5 mMol) Trimethylphosphin gegeben. Schlagartig ändert sich die Farbe von intensiv rot nach hellgelb, zugleich beginnt sich ein gelber Feststoff auszuscheiden. Durch Zugabe von 100 ml gekühltem Pentan wird die Fällung des Ylidkomplexes vervollständigt. Man wäscht 3 X mit je 100 ml Pentan und trocknet schliesslich 10 Stunden am Hochvakuum bei -30°C . Gelbes Pulver. Ausbeute 1 g (90 % bez. auf Diphenylcarbenpentacarbonylwolfram(0)). (Gef.: C, 44.36; H, 3.32; P, 5.10; W, 32.90; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 568 bez. auf ^{184}W . C₂₁H₁₉O₅PW ber.: C, 44.55; H, 3.38; P, 5.47; W, 32.47 %; Mol.-Gew. 566.2).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. E.O. Fischer für die Bereitstellung wertvoller Institutsmittel, Herrn Wiss. Rat Dr. J. Müller für die Auswertung des Massenspektrums und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Bereitstellung des Kernresonanzgerätes.

Literatur

- 1 C.P. Casey und T.J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8347.
- 2 F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 679; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 11 (1972) 643.
- 3 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1262.
- 4 C.E. Griffin und M. Gordon, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 414.
- 5 H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70 (1966) 751.
- 6 W. Held, *Diplomarbeit TU München 1974* und F.H. Köhler, *pers. Mitteilung*.
- 7 F.J. Weigert und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4940.